

HYDROFORMYLATION OF OLEFIN

Patent number: JP63218640
Publication date: 1988-09-12
Inventor: MIYAZAWA CHIIHIRO; MIKAMI HIROSHI; TSUBOI
AKIO; OMORI YASUAKI
Applicant: MITSUBISHI CHEM IND
Classification:
- international: B01J31/24; C07C27/22; C07C31/02; C07C45/50;
C07C47/02
- european:
Application number: JP19870053640 19870309
Priority number(s): JP19870053640 19870309

Report a data error here

Abstract of JP63218640

PURPOSE:To react on olefin while removing high-boiling by-products accumulated in a catalytic solution recycled to a reaction zone and keeping the amount of the catalytic solution within a given range in carrying out the reaction in the presence of a catalyst containing Rh and an oxide of an organophosphorus compound. **CONSTITUTION:**An Rh compound (preferably rhodium nitrate) and an oxide of a trivalent organophosphorus compound (e.g. triphenylphosphine oxide) are mixed in a solvent and Co is then introduced therein to provide an active Rh catalyst. An olefin is hydroformylated in the presence of the resultant Rh catalyst and a trivalent organophosphorus compound is added to the reaction solution. Distillation is subsequently carried out to afford a formed aldehyde. A recycled catalyst solution consisting of high-boiling fractions containing Rh is then partially taken out and steam distillation is conducted at ≤ 250 deg.C column bottom temperature using steam in an amount of ≤ 30 times to distil away at least part of the high-boiling by-products. The bottoms are subsequently recycled to the reaction system. Thereby the deterioration of catalyst activity is suppressed by the above-mentioned method.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-218640

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)9月12日

C 07 C 47/02
B 01 J 31/24
C 07 C 27/22
31/02
45/50

8018-4H
Z-7158-4G
7457-4H
7457-4H
7188-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 オレフィンのヒドロホルミル化法

⑯ 特 願 昭62-53640

⑰ 出 願 昭62(1987)3月9日

⑱ 発 明 者 宮 沢 千 尋 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成工業株式会社水島工場内
⑲ 発 明 者 三 上 洋 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成工業株式会社水島工場内
⑲ 発 明 者 坪 井 明 男 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成工業株式会社水島工場内
⑲ 発 明 者 大 森 康 朗 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成工業株式会社水島工場内
⑳ 出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
㉑ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

明 細 書

1 発明の名称

オレフィンのヒドロホルミル化法

2 特許請求の範囲

- (1) ロジウムと三価の有機リン化合物のオキシドとを含む触媒液中でオレフィン性化合物と一酸化炭素及び水素とを反応させ、得られるヒドロホルミル化反応液に三価の有機リン化合物を添加したのち蒸留して生成アルデヒドを分離取得した後、ロジウムを含む高沸点留分よりなる残液を循環触媒液として反応系に再循環させることを含むヒドロホルミル化法において、該循環触媒液の少なくとも一部を抜出触媒液として抜き出し、該抜出触媒液を、該抜出触媒液に対する水蒸気の供給量比(重量比)が3.0以下で、かつ塔底温度が50℃以下で以下の条件で水蒸気蒸留することにより高沸点副生物の少なくとも一部を留出させ、抽出液をヒドロホルミル化反応系に再循環させることを特徴とするオレフィンのヒドロホル

ミル化法。

3 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明はオレフィンのヒドロホルミル化法に関する。

詳しくは、本発明は、ロジウムと三価の有機リン化合物のオキシドとを含む触媒の存在下に、オレフィンをヒドロホルミル化反応させるに際し、反応領域に再循環させる触媒液中に蓄積する高沸点副生物を除去して、触媒液量を一定の範囲に維持しつつオレフィンのヒドロホルミル化反応を実施する方法に関するものである。

[従来の技術]

オレフィン性化合物をロジウムまたはコバルト触媒の存在下に一酸化炭素及び水素とヒドロホルミル化反応させてアルデヒドを製造する方法はよく知られている。特に分岐を有するオレフィン性化合物のヒドロホルミル化反応においては三価の有機リン化合物のオキシドで修飾したロジウム触媒を用いてヒドロホルミル化反応

を行ない、得られた反応生成物に三価の有機リン化合物を添加して蒸留し、生成アルデヒドを留出させて取得し、一方、ロジウム触媒を含有する釜残液をヒドロホルミル化反応の反応系へ再循環させる方法が提案されている（特開昭59-76034号、特開昭59-95235号等参照）。

上記方法において、循環触媒液を繰り返し循環再使用する場合には循環触媒液中に生成アルデヒドよりも高沸点の反応副生物（以下、高沸点副生物という）が蓄積し、蓄積物の容量に相当するだけ触媒液全体の容積が増大するので、ついには定められた容量の反応容器では運転操作の維持が不可能となる。たとえ1回の反応当りの高沸点副生物の生成量が微量であったとしても反応—生成アルデヒド分離—再循環の工程の繰り返しにより蓄積量は膨大な量となる。従って、生成するアルデヒドのみでなく高沸点副生物をも、何らかの手段で、その生成量に見合う量だけ、反応系外に抜き出す必要がある。該

低下するという問題があつて、工業的に採用し得るものではない。さらに、上記③の方法では、高沸点副生物の除去は可能であるが、ロジウムと三価の有機リン化合物のオキシドとからなる触媒系では、蒸留中における触媒の活性低下が大きく、工業的採用にはやや問題がある。

工業的操作において、循環触媒液から高沸点副生物を除去する工程は、循環触媒液から該高沸点副生物のみを所望量選択的に除去し得るばかりでなく、循環触媒液の保有する触媒活性がその除去工程において損なわれないことが望まれる。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは上記の従来技術に鑑み、上記③の方法に関してその問題点を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、ロジウムと三価の有機リン化合物のオキシドとからなる触媒^{触媒}を含有する循環触媒液を特定の条件下で水蒸気蒸留して高沸点副生物を除去する場合には、上記触媒の活性低下が効果的に抑制され、かつ、高沸点副生物の

触媒液中の高沸点副生物を除去する方法としては下記の方法が考えられる。

- ① 該高沸点副生物を含有する循環触媒液の一定量を高沸点副生物の生成量見合いで抜き出す方法。
- ② 該高沸点副生物を含有する循環触媒液を蒸留に付し、高沸点副生物のみを選択的に留出させる方法。
- ③ 上記②の蒸留を水蒸気蒸留によつて行なう方法（特開昭56-45436号参照）。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、上記①の方法では生成する高沸点副生物のすべてを除去することができるが、同時にロジウムを含む触媒と三価の有機リン化合物とも抜き出されるので、抜き出し量が大量になると、該抜出液から触媒成分を回収する費用が増大し、経済的でない。また、上記②の方法では、ある沸点までの高沸点副生物は除去し得るが、それ以上の沸点のものは除去し得ないという問題があり、また蒸留中に触媒の活性が

一部がアルデヒド又はアルコールに分解されて回収されることを見出して本発明を完成した。

即ち本発明の要旨は、ロジウムと三価の有機リン化合物のオキシドとを含む触媒液中でオレフィン性化合物と一価化炭素及び水素とを反応させ、得られるヒドロホルミル化反応液に三価の有機リン化合物を添加したのち蒸留して生成アルデヒドを分離取得した後、ロジウムを含む高沸点留分よりなる残液を循環触媒液として反応系に再循環させることを含むヒドロホルミル化法において、該循環触媒液の少なくとも一部を抜出触媒液として抜き出し、該抜出触媒液を、該抜出触媒液に対する水蒸気の供給量比（重量比）が30以下で、かつ塔底温度が250℃以下の条件で水蒸気蒸留することにより高沸点副生物の少なくとも一部を留出させ、抜出液をヒドロホルミル化反応系に再循環させることを特徴とするオレフィンのヒドロホルミル化法、に存する。

以下、本発明につき更に詳細に説明する。

本発明はロジウムと三価の有機リン化合物のオキシドとを含む触媒を用いるオレフィンのヒドロホルミル化反応において、反応系から排出された触媒液から高沸点副生物を分離し、残液をヒドロホルミル化反応系へ循環させて再使用する場合に適用される。

本発明方法におけるヒドロホルミル化反応の工程は常法に従って行なわれる。通常、後述の循環工程から循環されてくるロジウム及び三価の有機リン化合物のオキシドとを含む溶液を触媒液とし、これにオレフィン性化合物および水性ガスを供給することにより反応が行なわれる。所望により触媒や溶媒を追加供給することができる。触媒は、このヒドロホルミル化反応工程にロジウム化合物及び所望により三価の有機リン化合物のオキシドを添加して反応系内で調製することもできるが、予めロジウム化合物と三価の有機リン化合物のオキシドとを溶媒中で混合し、これに一酸化炭素を導入して活性なロジウム触媒としてから反応系に添加するのが好ま

しい。フェニル)、トリトリルホスフィットオキシド等のアリールホスフィットオキシド；トリエチルホスフィットオキシド、トリプロピルホスフィットオキシド、トリブチルホスフィットオキシド等のアルキルホスフィットオキシド；アルキル基とアリール基とを併せもつアルキルアリールホスフィットオキシド；ビス(ジフェニルホスフィノ)メタンジオキシド、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタンジオキシド、1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタンジオキシド、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)メチル)シクロブタンジオキシド、2,3-イソプロピリデン-2,3-ジヒドロキシー-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタンジオキシド等の多座ホスフィンオキシド等が挙げられる。

これらの三価の有機リン化合物のオキシドは、ヒドロホルミル化反応の系内において、ロジウム1原子に対しオキシドの形のリンが10~50原子となるように存在させるのが好ましい。オキシドの形のリンが少なすぎると触媒の安定性

しい。

触媒調製に用いるロジウム化合物としては、例えば硝酸ロジウム、硫酸ロジウム等の無機酸塩；酢酸ロジウム、酢酸ロジウムナトリウム、リンゴ酸ロジウムカリウム等の有機酸塩； $[\text{RhL}_3]\text{X}_3$ 、 $[\text{RhL}_3\text{H}_2\text{O}]\text{X}_3$ 、 $[\text{RhL}_3(\text{OH})]\text{X}_3$ 、 $[\text{RhL}_3(\text{NO}_2)]\text{X}_3$ 、 $[\text{Rh}(\text{Py})_3(\text{NO}_2)_2]$ （式中、Xは NO_3^- 、 OH^- 又は $\frac{1}{2}(\text{SO}_4^{2-})$ を表わし、Lは NH_3 を表わし、Pyはピリジンを表わす。）等のアミン錯塩などが挙げられる。なかでも硝酸ロジウム及び酢酸ロジウムが好適に用いられる。

三価の有機リン化合物のオキシドとしては、例えばトリフェニルホスフィンオキシド、トリトリルホスフィンオキシド、トリアニシルホスフィンオキシド等のアリールホスフィンオキシド；トリブチルホスフィンオキシド、トリオクチルホスフィンオキシド等のアルキルホスフィンオキシド；アルキル基とアリール基とを併せもつ^アルキルアリールホスフィンオキシド；トリフェニルホスフィットオキシド（リン酸トリ

フェニル)、トリトリルホスフィットオキシド等のアリールホスフィットオキシド；トリエチルホスフィットオキシド、トリプロピルホスフィットオキシド、トリブチルホスフィットオキシド等のアルキルホスフィットオキシド；アルキル基とアリール基とを併せもつアルキルアリールホスフィットオキシド；ビス(ジフェニルホスフィノ)メタンジオキシド、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタンジオキシド、1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタンジオキシド、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)メチル)シクロブタンジオキシド、2,3-イソプロピリデン-2,3-ジヒドロキシー-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタンジオキシド等の多座ホスフィンオキシド等が挙げられる。

が低下し、逆にリンが多すぎるとヒドロホルミル化反応の速度が低下する。

なお、ロジウム化合物と三価の有機リン化合物のオキシドとから予め活性な触媒を調製するには、両者を上記の比率で混合し、これを一酸化炭素で処理するのがよい。その条件としては一酸化炭素分圧/〜200mmHg、好ましくは/〜10mmHg、温度/0〜200℃、好ましくは20〜150℃、時間/〜100分、好ましくは2〜50分の範囲から適宜選択することができる。なお、一酸化炭素としては水素を實質的に含まないものを用いるのが好ましい。

反応帯域中での触媒濃度はロジウムとして通常/〜500mg/L、好ましくは2〜100mg/Lである。

ヒドロホルミル化反応に供するオレフィン性化合物としては、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン等の直鎖α-オレフィン類；2-ブテン、2-ペンテン、2-ヘキセ

ン、3-ヘキセン、2-オクテン、3-オクテン等の直鎖内部オレフィン類；イソブチレン、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、2-メチル-1-ヘキセン、3-メチル-1-ヘキセン、2-メチル-1-ヘブテン、3-メチル-1-ヘブテン、4-メチル-1-ヘブテン、等の分岐 α -オレフィン類；2,3-ジメチル-1-ブテン、2,3-ジメチル-1-ペンテン、2,4-ジメチル-1-ペンテン、2,3-ジメチル-1-ヘキセン、2,4-ジメチル-1-ヘキセン、2,5-ジメチル-1-ヘキセン、3,4-ジメチル-1-ヘキセン等の多分岐 α -オレフィン類；並びにこれらの二重結合異性体が挙げられる。また上記以外に、プロピレン、ブテン、イソブチレン等の低級オレフィンの二量体～四量体のようなオレフィンオリゴマー異性体混合物、さらにアリルアルコール、アクロレインアセタール、ビニルアセタート、スチレン、アルキルビニルエーテル等の置換オレフィン類を用いるこ

と；シクロヘキササン等の脂環式炭化水素；ジブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類；ジエチルフタレート、ジオクチルフタレート等のエステル類などが用いられる。また、ヒドロホルミル化反応により生成したアルデヒド類を溶媒とすることもできる。

反応温度は高い方が反応速度の点では有利であるが、高温に過ぎると触媒が分解する恐れがある。従つて通常50～170℃、特に100～150℃で反応を行なうのが好ましい。

一酸化炭素及び水素ガスとしては、水素と一酸化炭素とのモル比率が1/5～5/1、特に1/2～2/1の範囲の水性ガスが好ましい。水性ガスの分圧としては20～500 kg/cm²の範囲が用いられるが、好ましくは50～300 kg/cm²の範囲である。

反応は連続方式および回分方式のいずれでも

ともできる。特に本発明は、ナフサの熱分解又は重軽質油の接触分解から多量に得られる炭素数4の留分（以下、BB留分という。）を二量化して得られる炭素数5のオレフィン異性体混合物のヒドロホルミル化に有利に適用される。何故なら、有機ホスフィンで修飾したロジウム触媒を用いる場合と異なり、ロジウムと三価の有機リン化合物のオキシドとを含む触媒を用いる本発明方法においては、これらの分岐を有する内部オレフィンないしこれを主体とする異性体混合物を原料とする場合でも、反応速やかに進行するからである。

本発明方法においては、通常、循環工程から循環されてくるロジウム及び三価の有機リン化合物のオキシドを含む溶液を反応媒体として用いるが、追加の溶媒を使用することもできる。溶媒としては、触媒を溶解し、かつ反応に悪影響を与えないものであれば、任意のものを用いることができる。例えばベンゼン、トルエン、キシレン、ドデシルベンゼン等の芳香族炭化水

素を行なうことができる。

次いで、ヒドロホルミル化反応の反応液に、三価の有機リン化合物を添加したのち蒸留して、反応により生成したアルデヒドないしアルコールを留出させる。三価の有機リン化合物としては、ヒドロホルミル化反応の触媒液中のオキシドに対応するものを用いるのが好ましい。通常はトリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン等が用いられる。三価の有機リン化合物は反応液中のロジウム触媒に配位してこれを安定化させる。三価の有機リン化合物は、ロジウム/原子に対し三価の形のリンが1原子以上となるように添加する。しかし多量に使用しても触媒の安定性が使用量に比例して高まるわけではないので、通常はロジウム/原子に対し三価の形のリンが1～100原子、好ましくは1～20原子となるように添加する。

三価の有機リン化合物を添加したヒドロホルミル化反応の反応液は、常法により蒸留して生成したアルデヒドやアルコール等の軽沸点留分

と、ロジウム触媒を含む高沸点留分とに分離する。反応液中のロジウム触媒は三価の有機リン化合物により安定化されているので、フラッシュ蒸留、常圧蒸留、減圧蒸留及びこれらの組合せなど、任意の蒸留方式を用いることができる。また蒸留温度は通常 200°C 以下、特に $150\sim 250^{\circ}\text{C}$ の範囲が適当である。

蒸留工程から塔底液として排出されるロジウム触媒および三価の有機リン化合物のオキシドを含む高沸点留分は循環触媒液としてヒドロホルミル化反応系に再循環させる。その際、高沸点副生物の蓄積を避けるために、循環触媒液の少なくとも一部を連続的または間欠的に反応系外に抜出触媒液として抜き出す。

本発明方法においてはこの反応系外に抜き出された抜出触媒液を直接にあるいは反応部触媒除去の後に水蒸気蒸留に供する。該抜出触媒液を直接に水蒸気蒸留に供する場合には反応部触媒及び高沸点副生物を水蒸気蒸留塔の塔頂より留出させる。この場合、所望により該留出液をさら

の高沸点副生物の少なくとも一部を水蒸気と共に留出させて除去する。水蒸気蒸留塔の具体的な操作条件は除去すべき高沸点副生物の量、高沸点副生物の物性、水蒸気蒸留塔に供給する抜出触媒液の量及び該抜出触媒液中の高沸点副生物の濃度等の条件により決められるが、本発明方法においては該抜出触媒液に対する水蒸気の供給量比(重量比)を $30/1$ 以下、好ましくは $20/1$ 以下、より好ましくは $15/1$ 以下、最も好ましくは $0.01/1\sim 10/1$ の範囲内で選択し、かつ、塔底温度を 250°C 以下、好ましくは 220°C 以下、さらに好ましくは 200°C 以下に維持する。なお塔内において水蒸気が凝縮して留出液に混入することがないように、その操作圧及び/または外部からの加熱を調節するのが好ましい。

抜出触媒液に対する水蒸気の供給量比が上記の上限を超える場合には触媒の活性が著しく低下し、また塔底温度が上記の上限を超える場合には触媒の安定性が低下し、触媒の活性が著し

に蒸留することによつて触媒と高沸点副生物とに分離し、触媒を回収することもできる。

高沸点副生物の内容は多岐にわたり複雑であるが、主としてヒドロホルミル化反応で生成するアルデヒドの二次的副反応で生成するものである。高沸点副生物としては、生成アルデヒドの二量体であるアルドール、該アルドールの脱水生成物である不飽和アルデヒド、該不飽和アルデヒドの水添生成物である飽和アルデヒドおよび飽和アルコール、生成アルデヒドとその水添物であるアルコールとの反応により得られるヘミアセタールの脱水生成物である不飽和エーテル、該ヘミアセタールと生成アルデヒドとの反応により得られるアセタール、生成アルデヒドの三量体等が挙げられる。高沸点副生物は上記から明らかな如く、生成アルデヒド骨格の^二量体_{三量体}等を含むものであり、生成アルデヒドよりも高沸点のものであり、単なるアルデヒドの蒸留工程では除去し得ない。

上記水蒸気蒸留においては、該抜出触媒液中

く低下してくるので好ましくない。

上記水蒸気蒸留の操作法は特に限定されるものではなく、常法によつて行なわれる。例えば、水蒸気蒸留塔の蒸留缶の中に水蒸気を直接吹き込む方法、水蒸気を吹込みながら外部から加熱する方法等で行なわれるが、これらの方法に限定されるものではない。

水蒸気蒸留塔においては、塔頂から所望量の、即ち、反応で副生する高沸点副生物の生成量見合いの、高沸点副生物を留出させ、一方、塔底からは高沸点副生物含量の減少した缶出液を抜き出す。該缶出液の大部分はヒドロホルミル化反応工程に再循環させるが、一部分は該水蒸気蒸留塔で除去し得ない高沸点副生物を除去するために、廃触媒液として系外に排出するのが好ましい。また塔底より抜き出された缶出液が二液相となっている場合(吹込み水蒸気の一部が凝縮して混合している場合)には油水分離したのち、油層をヒドロホルミル化反応工程に再循環させるのが好ましい。

上記循環触媒液及び水蒸気蒸留塔缶出液は三価の有機リン化合物を含有しているので、これら液をヒドロホルミル化反応工程に循環するに際し、含有される三価の有機リン化合物を対応するオキシドに酸化する。そのためには、これら液を空気酸化したのちヒドロホルミル化反応工程に循環させる方法、あるいはこれらの液に過酸化物を添加してのちヒドロホルミル化反応工程に循環させる方法で行なうのが望ましい。後者の方法においてはヒドロホルミル化反応工程に再循環させられる間に三価の有機リン化合物が対応するオキシドに酸化される。該過酸化物としては、例えばベンゾイルペルオキシド、ヒープテルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、過酸化水素等が使用されるが、特にオレフィン性化合物、特にヒドロホルミル化反応の原料であるオレフィン性化合物の空気酸化により生成する過酸化物を用いるのが好適である。

〔実施例〕

次に本発明の実施の態様を実施例によりさら

に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例によって限定されるものではない。

実施例 /

(1) オクテンの合成

ナフサのクラッカーから得られるBB留分からブタジエン及びイソブテンを除去した後の O_2 留分(イソブテン6重量%、ノブテン4.3重量%、ノブテン2.5重量%、ブタン類2.5重量%、その他ノ重量%の組成)をモレキュラーシーブ/3Xにより脱水した。次いで容積/0.2のBUB凝結導流型オートクレーブに、窒素雰囲気下にて、上記した脱水後の O_2 留分4.4%、オクタン酸ニッケルのローヘキサン溶液5.5g(N1含有量4wt%)及びエチルアルミニウムジクロリド/1.3gを仕込み、40℃で7時間反応させた。

反応後、5wt% H_2SO_4 水溶液340gを添加して触媒を失活させた後に液々分離し、次いで常圧蒸留してオクテンを得た。

O_2 のアルデヒド収率92.7%、 O_2 のアルコール収率4.9%、高沸点副生物化率0.4%であった。

(3) ヒドロホルミル化反応液の蒸留による高沸点副生物の濃縮

上記(2)で得られたヒドロホルミル化反応液に、反応液中のロジウムに対して9倍モルのトリフェニルホスフィンを加え、窒素ガス雰囲気中で圧力70mmHg、塔頂温度110℃で単蒸留してアルデヒドを留出させ、残留液をさらに30mmHg、塔頂温度115℃で減圧蒸留して含有されるアルコールの一部を留出させ、缶出液として炭素数9のアルデヒド(以下、 O_2 アルデヒドという)1.7重量%、炭素数9のアルコール(以下、 O_2 アルコールという)6.7重量%、トリフェニルホスフィンオキシド(以下、TPPOという)2.1重量%及び高沸点副生物(以下、HBという)99.5重量%の蒸留残液を得た。

上記の反応及び蒸留を3回行なった。

(2) ヒドロホルミル化反応

内容積/0.2のBUB-3/6製誘導攪拌式オートクレーブに上記(1)で得られたオクテン7.1、酢酸ロジウムのメタノール溶液(ロジウム濃度4000mg/L)を反応液中のロジウム濃度が10mg/Lとなる量添加し、更にロジウムに対して20倍モルのトリフェニルホスフィンオキシドを加え、オートクレーブを密封した。オートクレーブ内を窒素ガスで置換し、さらに窒素ガスを40kg/cm²まで圧入した後、常圧に放圧する操作を3回反復した後、130℃に昇温した。130℃に到達後、直ちに全圧が170kg/cm²となるように水性ガス($H_2/CO=1$)を圧入し、130℃で6時間反応を行なわせた。この間、反応により消費された水性ガスは定圧装置を経て蓄圧器から補給し、オートクレーブ内を170kg/cm²に保った。反応終了後、反応液をガスクロマトグラフィーにより分析した結果、

(4) 水蒸気蒸留による高沸点副生物の除去

水蒸気吹込口、コンデンサー、攪拌用窒素キ+ピラリ-及び留出液受器を備えた容積500mlのナシ型フラスコに上記(3)で得られた蒸留残液50mlを入れ、30mmHgの圧力で釜の温度を150℃に保持した状態で該釜に蒸留残液を1ml/分の速度で供給しつつ、圧力3kg/cm²の水蒸気を蒸留残液の供給速度に対し0.4倍(重量比)の速度で吹込んで水蒸気蒸留を行なった。その結果、油層留出液5.5gが得られた。得られた留出液及び釜残液の組成は表1に示す通りであり、高沸点副生物の除去率は48.7%であった。また、得られた留出液及び釜残液の組成並びに仕込み液量(上記(3)の蒸留残液)から求めた高沸点副生物の分解率及び有効成分(C₉アルデヒド及びC₉アルコールの合計量)の増加率は表1に示す通りであった。なお、高沸点副生物の分解率及び有効成分の増加率は下記式によって求めた。

高沸点副生物の分解率(%) =

$$\left(1 - \frac{\text{留出液中のH.B.量} + \text{釜残液中のH.B.量}}{\text{仕込みH.B.量}}\right) \times 100$$

有効成分の増加率(%) =

$$\frac{\text{留出液中の有効成分} + \text{釜残液中の有効成分} - \text{仕込み液中の有効成分}}{\text{仕込み液量}} \times 100$$

(5) 水蒸気蒸留前後の触媒の活性比較

① 水蒸気蒸留前の蒸留残液の触媒活性試験

上記(3)で得られた蒸留残液に、予め上記(1)で得られたオクテンに空気を吹込んで過酸化物を生成させた液(過酸化物含有量130ミリ当量/L)を該蒸留残液中のトリフェニルホスフィン1モルに対し5当量となるように加え、窒素雰囲気中で40℃、30分間保持して対応するオキシドに酸化処理し、触媒液Aを得た。

内容積300mlのB0B-3/4型上下攪拌式オートクレーブに上記(1)で得られた

オクテン及び上記で得られた触媒液Aを1.5対1(容量比)の割合で供給し、オートクレーブを密封した。オートクレーブ内を窒素ガスで置換し、さらに窒素ガスを40kg/cm²まで圧入した後、常圧に放圧する操作を3回反復した後、130℃に昇温した。130℃に到達後、直ちに全圧を170kg/cm²となるように水性ガス(H₂/O₂=1)を圧入し、130℃で6時間反応を行なわせた。この間、反応により消費された水性ガスは定圧装置を経て蓄圧器から補給し、オートクレーブ内を170kg/cm²に保った。蓄圧器の水性ガスの消費速度から反応速度定数(1次)k₁を求めた。

(2) 水蒸気蒸留後の釜残液の触媒活性試験

上記(4)で得られた釜残液を上記①と同様に酸化処理して触媒液Bを得た。該触媒Bを上記①のロジウム濃度と同一となるように仕込み、上記①と同様にして反応を行な

わせ、反応速度定数(1次)k₂を求めた。

上記①のk₁及びk₂より、水蒸気蒸留前後の触媒の比活性(k₂/k₁)を求めたところ0.98であった。

実施例2~3及び比較例1

実施例1において水蒸気蒸留条件を表1のように変えたこと以外は同様に操作した。その結果を表1に示す。

表 1

処 理 件	新 温 度 (℃)	実 施 例 1		実 施 例 2		実 施 例 3		比 較 例 1	
		180		160		160		160	
	水 蒸 気 / 供 給 液 比	0.4		4.7		10.4		40	
		wt %	量 (g)	wt %	量 (g)	wt %	量 (g)	wt %	量 (g)
仕 込 み 液	0. アルデヒド	1.7	1.7	1.7	1.8	1.7	1.9	1.7	1.8
	0. アルコール	6.7	6.8	6.7	7.3	6.7	7.6	6.7	6.9
	T P F O	2.1	2.1	2.1	2.3	2.1	2.4	2.1	2.2
	H B	89.5	90.6	89.5	95.9	89.5	101.1	89.5	92.2
	合 計	100	101.2	100	107.2	100	113.0	100	103.0
留 出 液	0. アルデヒド	5.5	2.9	5.9	2.6	4.9	2.9	3.7	3.1
	0. アルコール	41.8	21.9	30.4	13.4	29.7	17.6	36.7	37.9
	T P F O	0.4	0.3	0.7	0.3	1.2	0.7	1.7	1.4
	H B	52.3	27.5	63.0	27.7	64.2	38.1	57.9	48.9
	合 計	100	52.5	100	46.7	100	59.3	100	84.3
蒸 留 液	0. アルデヒド	0.1	—	0.3	0.1	0.3	0.1	0.1	—
	0. アルコール	1.3	0.6	1.9	1.3	3.7	2.0	0.9	0.3
	T P F O	3.3	1.6	1.7	1.1	1.6	0.9	1.0	0.3
	H B	95.4	46.5	96.2	40.8	94.5	50.7	98.0	18.1
	合 計	100	48.7	100	43.2	100	53.7	100	18.5
H B 除 去 率 (%)		48.7		36.6		49.9		80.4	
H B 分 解 率 (%)		18.3		8.7		12.2		27.3	
有 効 成 分 増 加 率 (%)		16.7		7.7		11.6		31.6	
触 媒 の 比 活 性 (x_2/k_1)		0.98		0.92		0.81		0.27	

〔 発 明 の 効 果 〕

本発明方法によりロジウムと三価の有機リン化合物のオキソドとからなる触媒系を用いるヒドロホルミル化反応における高沸点副生物を効果的に除去することができる。本発明方法においては高沸点副生物除去時の触媒の活性低下が抑制され、また高沸点副生物の一部をアルデヒド又はアルコールに分解して回収することができる。

特許出願人 三菱化成工業株式会社

代 理 人 弁理士 長谷川 一

ほか / 名